

文章编号:1674-2869(2008)04-0005-03

中低品位磷矿生产工业级磷酸二铵的工艺研究

余莹, 鄢笑非, 周红, 黄齐茂, 潘志权*

(武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:利用磷酸分解中低品位磷矿生产湿法磷酸, 通过湿法磷酸与有机碱形成复合物沉淀, 实现了磷酸与杂质离子的高效分离, 从而得到工业级磷酸二铵。本工艺使中低品位磷矿能得到高效利用, 为工业磷酸及其磷酸盐的生产提供了一种有效的方法。

关键词:磷矿; 湿法磷酸; 磷酸二铵

中图分类号: TQ126.3¹5

文献标识码: A

0 引言

磷矿是我国丰富的矿产资源之一, 也是生产磷肥和工业磷酸盐的重要原料。其资源特点是资源储量大, 分布比较集中; 低品位磷矿多, 富矿资源少^[1]。我国磷矿质量较差, 全国磷矿平均品位 P_2O_5 在 17% 左右, 富矿仅占磷矿总量 6.6%^[2]。国土资源部有关数据显示, 我国现有磷矿储量仅够维持我国再使用 70 年左右的时间, 如果仅以富磷矿储量 [$w > 30\%$ (以 P_2O_5 计)] 计算, 我国富磷矿储量仅能维持使用 10~15 年^[3]。因此, 加强中低品位磷矿的利用是增加磷资源有效储备、缓解磷资源短缺的有效途径。

国内利用磷矿加工生产磷酸及其磷酸盐有两种路线, 即热法路线和湿法路线。热法路线是采用黄磷为原料, 通过氧化、水合得到工业磷酸或生产磷酸盐。该路线主要问题是能耗高、污染严重、成本高。湿法路线则是先将中低品位磷矿经选矿使 P_2O_5 含量达到 30% 以上, 再用硫酸分解得到粗磷酸, 经萃取反萃得到精制磷酸。但该法选矿成本较高、环境污染严重, 而且磷矿分解率低, 磷酸质量较难达到工业磷酸的要求。

本研究针对中低品位磷矿利用率低、环境污染等问题, 提出用磷酸分解中低品位磷矿, 采用大阴大阳离子沉淀原理使磷与其他杂质离子分离, 从而得到工业级磷酸二铵。

1 实验部分

1.1 主要原料、试剂和仪器

原料:本实验采用湖北宣城磷矿, 其组成表 1

所示。

表 1 矿石组成

Table 1 Composition for ore

组分	质量分数
P_2O_5	0.168 0
CaO	0.384 2
MgO	0.066 7
Fe_2O_3	0.041 2
Al_2O_3	
SiO_2	0.245 6
F ⁻	0.006 0
Pb/(10 ⁻⁶)	

试剂:磷酸(分析纯, 武汉市化学试剂厂生产), 硫酸(分析纯, 北京化工厂生产), 三聚氰胺(化学纯, 上海三浦化工有限公司生产), 磷酸氢二铵(分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心生产)。

仪器:D-8401W 型多功能电动搅拌器(天津市华兴科学仪器厂生产), SXHW 型电热套(巩义市英峪予华仪器厂生产), SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂生产), KSW 型马弗炉(湖北英山县建国电炉厂生产)。

1.2 实验方法

1.2.1 湿法磷酸的制备 将一定浓度的磷酸与矿粉以一定的摩尔比(以 P_2O_5 计)在恒温加热套中反应, 反应过程中不断用电动搅拌器进行恒速搅拌。反应一段时间后将反应液过滤, 滤饼为未参加反应的硅渣, 将其经洗涤、干燥后称重。硅渣可制取较有经济价值的白碳黑; 滤液为磷酸二氢钙溶液, 分别测量硅渣和磷酸二氢钙中的 P_2O_5 含量。

在不断搅拌下, 向磷酸二氢钙溶液中加入一定量的浓硫酸, 将常温下生成的硫酸钙过滤、洗

收稿日期: 2008-02-27

基金项目: 湖北省科技攻关计划项目(NO. 2007AA101C23)

作者简介: 余莹(1985-), 女, 湖北武汉人, 硕士研究生, 研究方向: 生物化工。

指导老师: 潘志权, 教授, 硕士研究生导师, 研究方向: 配位化合物。* 通信联系人

涤、干燥和称重后用来制备轻质碳酸钙;滤液为湿法磷酸,该酸一部分作为原料制备磷酸二铵,一部分则作为循环酸用来分解矿粉。

1.2.2 磷酸二铵的制备 将 1.2.1 制得的粗磷酸和三聚氰胺(Mel),以一定的摩尔比在室温下反应,反应在恒速的机械搅拌下进行,反应一段时间后,真空抽滤,洗涤滤饼 $\text{Mel} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$,因滤液中含未反应完的磷酸,可将滤液与洗水混合,混合液经浓缩提浓后与矿粉反应。

将 $\text{Mel} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 加入饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液中,在密闭的容器中反应,反应时用恒温油浴锅控制温度;同时向反应液中不断通入氨气,直至 pH 值在一定范围内。反应完成后趁热抽滤,滤饼为三聚氰胺,经洗涤、干燥、称量后可循环使用,洗水返回氯化反应器中;滤液冷却时继续通入氨气,将冷却结晶后的溶液抽滤,滤液为饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液,该溶液也返回氯化反应器中;滤饼烘干后即产品 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。

2 结果与讨论

2.1 磷酸与矿粉的反应过程

在该反应过程中,根据矿粉中 CaO 和 P_2O_5 的含量计算所需投入磷酸的理论用量。反应物的投料比(即所需 P_2O_5 的理论用量与加入 P_2O_5 的实际用量的摩尔比)、原料磷酸质量分数(以 P_2O_5 计)、反应时间和反应温度均对反应有一定的影响。 P_2O_5 的分解率即参加反应的矿粉中已经被分解的 P_2O_5 的量与矿粉本身所含 P_2O_5 的量之比。

2.1.1 投料比的影响 将该反应过程的条件控制为磷酸的 P_2O_5 质量分数为 0.20,反应时间 1.5 h,反应温度 110 $^{\circ}\text{C}$ 。投料比对反应的影响如表 2 所示。

表 2 投料比对反应的影响

Table 2 Influences of feed weight ratio on the reaction

投料比	P_2O_5 分解率/%
1:2	42.34
1:3	46.63
1:3.5	92.20
1:4	98.20
1:4.5	100.00

由表 2 可以得出,随着投料比的增加即磷酸量的增加,反应向矿粉分解的方向移动。当投料比小于 1:3.5 时, P_2O_5 分解率小于 50%;取投料比为 1:3.5 时, P_2O_5 分解率达到 92.2%。为使 P_2O_5 分解率达到 99% 以上,取投料比 1:4.5 为宜。

2.1.2 磷酸浓度影响 将该反应过程的控制条件为投料比 1:4.5,反应时间 1.5 h,反应温度

70 $^{\circ}\text{C}$ 。磷酸浓度对反应的影响如表 3 所示。

表 3 磷酸质量分数对反应的影响

Table 3 Influences of phosphoric concentration on the reaction

磷酸质量分数	P_2O_5 分解率/%
0.15	99.92
0.20	100.00
0.30	99.94
0.40	99.85

由表 3 可以得出,在上述各浓度条件下,矿粉的分解率都能达到 99%,可见磷酸浓度对矿粉的分解率没有太大影响。但考虑到在高浓度条件下,磷酸对设备的腐蚀会增大,过滤较困难;若浓度较低,后续生产磷酸二铵时,湿法磷酸需要浓缩,导致能耗增加。所以磷酸质量分数(以 P_2O_5 计)取 0.20 为宜。

2.1.3 反应时间的影响 将该反应过程的条件控制为投料比 1:4.5,磷酸质量分数 0.20,反应温度 110 $^{\circ}\text{C}$ 。反应时间对反应的影响如表 4 所示。

表 4 时间对反应的影响

Table 4 Influences of time on the reaction

t/h	P_2O_5 分解率/%
0.5	90.00
1.0	98.20
1.5	99.99
2.0	100.00

由表 4 可以得出,当投料比调整到 1:4.5 后,上述的反应时间内, P_2O_5 均有较高的分解率,即可达到 90% 以上,当反应时间为 1.5 h 时,其分解率即可接近 100%,为减小设备的损耗和所需的能耗,又要使分解率达到 99% 以上,取反应时间 1.5 h 为宜。

2.1.4 反应温度的影响

将该反应过程的条件控制为投料比 1:4.5,磷酸质量分数为 0.2,反应时间 1.5 h。反应温度对反应的影响如表 5 所示。

表 5 温度对反应的影响

Table 5 Influences of temperature on the reaction

$t/^{\circ}\text{C}$	P_2O_5 分解率/%
30	62.02
50	98.01
70	99.69
90	99.90
110	100.00

由表 5 可知,反应温度升高,反应向分解矿粉的方向移动。当温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ 时,硅渣中已未能检测出 P_2O_5 ,但在 70 $^{\circ}\text{C}$ 时,其分解率可达到 99% 以上,为降低能耗,取反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$ 为宜。

2.2 硫酸与磷酸二氢钙的反应过程

为使钙离子沉淀完全,硫酸的理论用量根据磷酸二氢钙中 CaO 含量计算。

反应时间是此步反应的主要因素。当反应 1 h 后过滤出硫酸钙,滤液放置过夜后仍有少量硫酸钙析出,说明反应不完全;当反应 1.5 h 后过滤,滤液放置若干天后仍然澄清;若反应时间再延长,则会消耗更多能源,所以反应时间取 1.5 h 可行。

2.3 湿法磷酸与三聚氰胺的反应过程

该过程取磷酸质量分数(以 P_2O_5 计)为 0.20,由于磷酸与三聚氰胺反应时放出热量,为了减少加热所消耗的能量,反应在常温下进行即可,反应时间控制在 1.5 h 为宜。

讨论 Mel 与 H_3PO_4 中 P_2O_5 的摩尔比对反应的影响,如表所示。

表6 摩尔比对反应的影响

Table 6 Influences of molar ratio on the reaction

$\text{Mel}:\text{P}_2\text{O}_5$	P_2O_5 转化率/%
1:1	41.00
1.15:1	41.66
1.25:1	42.34
1.5:1	43.00

由表 6 可以得出, $\text{Mel}:\text{P}_2\text{O}_5$ 为 1.5:1 时,与其他几组数据相比, P_2O_5 转化率最高,但增幅较小,考虑到在该摩尔比条件下反应,反应物液固比太小,影响搅拌,过滤和洗涤过程复杂,遂取 $\text{Mel}:\text{P}_2\text{O}_5=1:1$ 为宜。

2.4 氯化反应与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的分离过程

此步反应中,反应时间,反应温度,溶液的 pH 值等因素都对反应有一定的影响。经查阅资料^[4]得出适宜的工艺条件为反应温度 85 $^{\circ}\text{C}$,反应时间

2.5 h, pH 值 9.2, 结晶温度为室温。

通过实验对磷酸分解磷矿的最佳工艺条件进行的研究,得出的适宜条件为磷酸质量分数(以 P_2O_5 计)0.20,投料比 1:4.5,反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 1.5 h,产品 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的产率可达 96.8%,其中 P_2O_5 含量为 53%,N 含量为 20.8%,N:P 为 1.99,可以达到工业级标准。

3 结 语

a. 用磷酸分解中低品位磷矿可以使磷矿分解率达到 99%,解决了中低品位磷矿资源综合利用的难题。

b. 本工艺提供了一条适合我国中低品位磷矿加工生产工业磷酸盐的新工艺路线,硅渣和硫酸钙都有较高的利用价值,三聚氰胺可循环使用,既减少了环境污染,使生产成本降低,又能节约能源。

致谢:感谢湖北省科技厅科技引导项目组和云南磷化集团有限公司的资助。

参考文献:

- [1] 孙洪丽,刘全军,林文军.我国磷矿发展现状及可持续性发展[J].云南冶金,2006,35(4):13-15.
- [2] 刘颐华.我国与世界磷资源及开发利用现状[J].磷肥与复肥,2005,20(5):1-5.
- [3] 胡慧蓉,郭安,王海龙.我国磷资源利用现状与可持续利用的建议[J].磷肥与复肥,2007,22(2):1-5.
- [4] 张凌之,党洁修.反应循环法从湿法磷酸制饲料磷酸二铵的实验研究[J].四川联合大学学报(工程科学版),1997,(1):57-62.

Production of industrial diammonium phosphate with mid-low-grade phosphate rock

YU Ying, YAN Xiao-fei, ZHOU Hong, HUANG Qi-mao, PAN Zhi-quan

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The industrial-grade diammonium phosphate was prepared by decomposition of mid-low-grade phosphate rock with phosphoric acid, followed by added sulfuric acid to produce crude phosphoric acid, actualizing effective separation of impurities from complex deposition of phosphoric acid through adding organic base, and aminating the complex-deposition. The techniques offer an effective method to utilize mid-low-grade phosphate rock and produce industrial-grade phosphate.

Key words: phosphate ore; wet-process phosphoric acid; diammonium phosphate

本文编辑:张 瑞